

商品・技術紹介

有機ホスホン酸

Organic Phosphonic Acid

当社の有機リン製造販売の歴史は古く、昭和 20 年代には有機リン農業の製造販売に着手しておりました。戦後の一早い食料回復を願う社会的要請に答えたものでした。昭和 30 年代から 40 年代にかけては様々な機能性有機リン化合物を創生し、高度成長期の一翼を担いました。平成の時代はますますの高機能性材料が求められると同時に製品の高信頼性が要求されるものと考えられます。

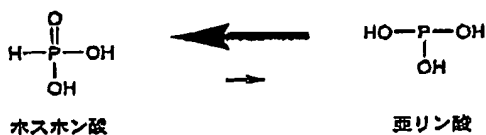
当社はこれらの事態を早くから想定し、より機能的で高い信頼性のある一連の有機リン化合物を提供すべく研究開発して参りました。本報文においては、その中で最近注目されておりますホスホン酸系化合物について当社製品を紹介致します。

1. 既存のホスホン酸

1-1. 無置換ホスホン酸

無置換ホスホン酸はリン原子に水酸基が 2 つ結合した化合物です。無置換ホスホン酸は亜リン酸と互変異性の関係にあります。水中室温付近ではほとんどホスホン酸に平衡は偏っていると考えられています。無置換ホスホン酸は潮解性の結晶ですが、180℃ 以上では分解してホスフィンガスを発生します。

当社からは 99% UP 品の亜リン酸の結晶を販売しております。現在の主な用途は農業原料、当社防錆剤エキスパート原料等です。

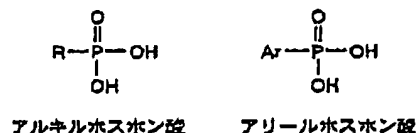


ホスホン酸構造が亜リン酸構造に比べて安定な理由として、リン原子は熱力学的に 5 価が安定であるためと考えられています。リン原子のこの 3 価と 5 価の 2 つの価数をとること、及び、3 価をとった場合にリン原子の d 軌道が金属から逆供与を受け金属原子を安定とすることはリンの化学にとって大変有用な知見をもたらしています。例えば、有機合成反応で多用されるウィティッヒ反応、アルブゾフ反応などは主に前者の効果を利用してお

ります。石油化学で有名なオキシ反応、また BINAP 触媒、BisP* 触媒等のリガンドは主に後者の効果を利用しています。

1-2. アルキルホスホン酸及びアリアルホスホン酸

一般式 $\text{RP}(\text{O})(\text{OH})_2$ 、又は $\text{ArP}(\text{O})(\text{OH})_2$ で表される化合物です。主に樹脂製造時の防錆剤、抽出剤、安定剤、pH 調整剤、等の用途として使用されています。ホスホン酸が防錆効果を示す理由として、ホスホン酸による鋼鉄表面の不動態化が主であるとされています。最近ではホスホン酸のもつ 2 官能基の反応性を利用して、反応性難燃剤、光材料等機能性材料の分野に使われています。ホスホン酸の水酸基は金属との親和性が大変高く、また容易に中和反応を起こし対応する中和塩が得られることからこの性質を利用して抽出剤・キレート剤として、また中和塩は添加型難燃剤として使われています。



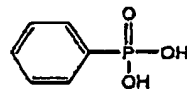
当初、ホスホン酸は抽出剤として発展しました。1942 年頃、マンハッタン計画に基づいて多量のウランやプルトニウムを精製する必要が生じた際、この抽出剤として当初グリコール系の化合物（例えば BUTEX 等）が使われましたが、これらの抽出剤は塩析剤を多量に使わなければならない実用的ではありませんでした。この問題を解決するために種々の化合物を検討した結果、硝酸以外に他の添加剤を一切使わない TBP（日本化学製、リン酸トリブチル）が見出されました。これをきっかけにリン系化合物が抽出剤として適しているとの知見が得られ、種々の化合物の合成が試みられました。この過程で、例えばホスホン酸エステルである PC88A（大八化学工業）はニッケルとコバルトの分離係数が極めて大きく当時注目された抽出剤でありました。その後、ホスホン酸エステル類似体の CYANEX272（ACC 社）、D2EHDA（大八化学工業）等が開発されるに至り、いよいよホスホン酸

系化合物が抽出剤の主役となり得たのであります。

近年は後述するように、既存の用途に加え機能性材料としての用途が増えています。

当社から販売しているアルキル及びアリアルホスホン酸を表1に示します。アルキルホスホン酸に関してはエチル基とオクチル基を有したものを、アリアルホスホン酸としてフェニルホスホン酸、及びフェニルホスホン酸ジクロリドをそれぞれ販売しています。一般的なアルキルホスホン酸類の合成原料としては三塩化リン、オキシ

塩化リン、ホスフィンガス等が考えられます。当社はこれらのいずれの原料も有していることから、多種のアルキルホスホン酸類を合成することが可能であり、上市している製品(表1)の他に顧客様の要求に応じてオーダーメイドで対応しています。



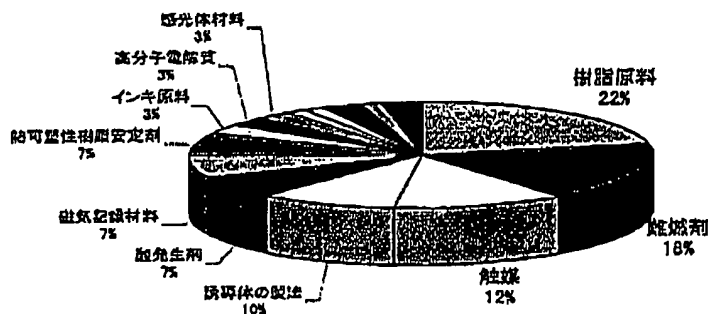
フェニルホスホン酸

表1. アルキル及びアリアルホスホン酸

製品名・(化学名)	化学式	分子量	沸点・融点(℃)	化審法NO
EPA70 (エチルホスホン酸 70 % 水溶液)	$C_2H_5P(O)(OH)_2$	110.00	bp 60-61 (10 mmHg)	2-1995
オクチルホスホン酸	$C_8H_{17}P(O)(OH)_2$	194.21	mp 100-101	2-1995
フェニルホスホン酸	$C_6H_5P(O)(OH)_2$	158.09	mp 158-160	3-2524
フェニルホスホン酸ジクロリド	$C_6H_5P(O)Cl_2$	194.99	bp 137-138 (15 mmHg)	3-2611

単官能のホスホン酸の内、日本国内ではフェニルホスホン酸が比較的需要の多い化合物です。フェニルホスホン酸の用途の傾向をつかむため、1993年～2002年までの約10年程に「フェニルホスホン酸」を含む特許公開件数を調べ用途別にグラフ1にまとめました。

公開数は100件程。その内訳は、電子材料等機能性樹脂原料としての用途が一番多く全体の22%、ついで難燃剤用18%、その次はポリマー合成の際の触媒等に使われています。即ち全体の50%以上は高分子材料用として使われていることとなります。(グラフ1)



グラフ1. フェニルホスホン酸 用途別特許公開数 (1993-2002年)

1-3. 多官能ホスホン酸

添加型難燃剤の合成にあたっては、1分子当たりの水酸基の数が多いた方が多数の塩基分子と反応できるようになり高い難燃効果が得られることになります。また、キレートに関しても水酸基の数が揃えるに従いキレート

される金属原子の数も増大することとなります。かかる観点から当社では多官能のホスホン酸としてデフロック EH-06、デフロック NH-05を上市し、上述した用途に展開しています。

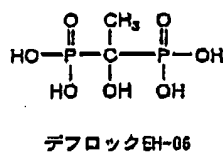
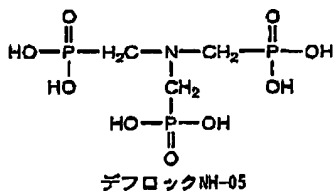
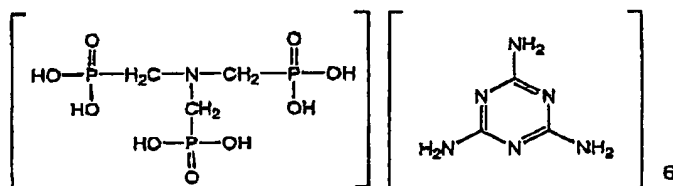


表 2. 多官能ホスホン酸

製品名・(化学名)	化学式	分子量	融点(℃)	化審法NO
デフロック EH06 ヒドロキシエタンジホスホン酸 (HEDP 60% 水溶液)	$\text{C}_2\text{H}_8\text{P}_2\text{O}_7$	206.03	-40	2-2936
デフロック NH05 ニトリロトリスメチレンホスホン酸 (NTP 50% 水溶液)	$\text{C}_3\text{H}_{12}\text{P}_3\text{O}_9$	299.05	-10	2-1866

さらに、デフロックを使用した添加型難燃剤としてヒシガードセレクトシリーズを製造し、主に電子材料の用途に販売しています。一例としてヒシガードセレクト 6ME の構造を示します。一般にリン系難燃剤は窒素系

化合物と同伴することにより優れた難燃効果を示すことが知られており、ヒシガードセレクト 6ME は分子中適度に P 及び N 分を含むことによりこれらの目的を達成しています。



ヒシガードセレクト 6ME

当社でも種々の金属イオンへのデブロックのキレート量を測定しておりますが、特に鉄イオンに対するキレート力はEDTA以上の値となっており、工場循環水等のスケール防止剤として使われています。

表3. デブロックの鉄キレート量 (mg/mg)

	NH-05	EH-06	EDTA
pH 2	131	187	169
pH 5	122	222	153
pH 10	456	679	185

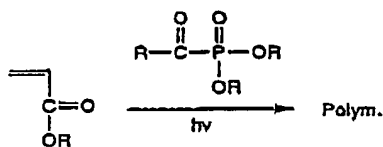
2. 開発品ホスホン酸

以下、当社が開発品として取り扱ったことのある化合物、及び今後の応用展開が期待されて化合物について概観します。

2-1. アシルホスホン酸

一般式 $RC(O)P(O)(OR)_2$ で表される化合物であり、通常ホスホン酸と異なりP-C結合が容易に開裂する性質を示します。IRスペクトルによるカルボニル基の伸縮振動のピークは $1640-1670\text{ cm}^{-1}$ に観測されることが多く、これはC=O基とP=Oが共役していることを示唆しており、これがP-C結合の開裂機構に関係あると言われています。

アシルホスホン酸の用途として、光重合開始剤が考えられます。アシルホスホン酸の光開始機構は種々提案されていますが、第3アルコールのアシルホスホン酸にベンゼン中で照射するとP-C結合の間にエステルのアルキル基が挿入された化合物が得られることから、P-C結合のラジカル的な開裂による重合開始と考えられています。



2-2. アミノホスホン酸

一般式 $H_2NRP(O)(OH)_2$ で表される化合物です。生体物質としてC-P化合物が30種類以上含まれていることが知られています。それらの化合物はホスホン酸系とホスフィン酸系に大別され、そのどちらも3-ホスホノビルビン酸を前駆体として生成されることが明らかになっています。生体内におけるこれら化合物の機能は未だ解明されているわけではありませんが、好気性原生動物テトラヒメナには表面膜、纖毛膜に多量に含まれていることから、細菌の細胞壁のような保護物質として機能していると考えられています。また嫌気性反芻胃原生動物の抱合胆汁酸の中にも含まれていることから、これらの生物にとっては消化過程で機能しているものと推察されます。また、軟体動物である巻貝類、二枚貝類、頭足類はアミノホスホン酸をはじめとするP-C化合物の宝庫であることも知られています。

一般にP-C化合物は農薬等に使われているが、その一方でその安定性故に環境内における代謝が心配されていますが、アミノホスホン酸は生体内で代謝され、また重要物質であることが分かっており、当社ではこれらの化合物及び類縁体の合成・生成・代謝機構を調べること、P-C化合物の環境内における存在の明確性を把握すると同時に新規機能性物質への応用を図っております。

【お問合せ先】

日本化学工業株式会社 有機事業本部 有機営業部
〒136-8515 東京都江東区亀戸9-11-1

TEL: 03-3636-8046

FAX: 03-3636-8132

E-mail: orga_sales@nippon-chem.co.jp

Home Page: <http://www.nippon-chem.co.jp>